

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-239716

(43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl.

A61K 7/00  
A61K 7/075  
A61K 7/48  
A61K 47/10  
C07C 37/88  
C07C 39/10

(21)Application number : 05-053018

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1993

(72)Inventor : AGAWA YUKIO  
KONDO MITSUO

## (54) COMPOSITION COMPRISING POLYPHENOLIC COMPOUND

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stabilized composition capable of preventing a system (composition) containing a polyphenol dissolved therein from coloring and discoloring with the elapse of time without inhibiting effects of action of the polyphenolic compound at all.

CONSTITUTION: This composition is composed of a compound having  $\geq 2$  alcoholic hydroxyl groups and a polyphenolic compound having  $\geq 3$  phenolic hydroxyl groups in the molecule. Furthermore, an organic reducing agent is added to the composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2744572

[Date of registration] 06.02.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 25.06.1999

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyphenol compound content constituent which has three or more phenolic hydroxyl groups characterized by containing a compound with two or more alcoholic hydroxyl groups.

[Claim 2] The polyphenol compound content constituent according to claim 1 characterized by containing an organic reducing agent.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the polyphenol compound which was excellent in applicable astringency, and applicable ready skin and protective action at cosmetics, quasi drugs, drugs, a bathing agent, food, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] A polyphenol compound has astringency, and the ready skin and a protective action (6 or fragrance journal special issue No. 1986, 270 pages), and application in many fields is expected. However, it is easy to discolor by heat or oxygen, and a polyphenol compound has the fault of being unstable. In order to solve this problem, a polyphenol compound is made to coexist with a porphyrin copper complex (or porphyrin zinc complex) and an organic reducing agent, and the method of preventing discoloration is proposed (a Japanese-Patent-Application-No. No. 292182 [ 61 to ] official report, Japanese-Patent-Application-No. No. 164868 [ 62 to ] official report).

[0003] However, loadings are limited and the approach using a porphyrin metal complex has a limit considering the operation on industry as a premise, in order for the porphyrin metal complex itself to color.

[0004] Then, this invention person etc. found out the polyphenol compound content constituent which can prevent discoloration of a polyphenol compound beforehand, without spoiling the property of a polyphenol compound at all, as a result of inquiring wholeheartedly in order to solve the fault of the conventional technique about the discoloration prevention approach of a polyphenol compound.

[0005] The purpose of this invention is to offer the polyphenol compound content constituent by which discoloration by daily [ of the system (constituent) in which the polyphenol compound is dissolved, without spoiling the property of a polyphenol compound at all ] was prevented.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention takes the configuration of containing the polyphenol compound which has three or more phenolic hydroxyl groups in intramolecular, and a compound with two or more alcoholic hydroxyl groups, in order to attain the above-mentioned purpose. Furthermore, the configuration of containing an organic reducing agent in addition to them is taken.

[0007] As a polyphenol compound in this invention for example, a gallic acid and gallate (propyl ester and isoamyl ester —) Pyrogallol, such as octyl ester and dodecyl ester, a FURORO glycine, A catechin, epicatechin, GAROKATEKIN, catechin gallate, GAROKATEKIN gallate, Epicatechin gallate, epigallocatechin gallate, epigallocatechin, GURUKO gallate, pro ANTOSHIANIJINO and its polymer, and flavones (for example, rutin —) A quercetin, KUERUSETAGIN, KUERUSETAGECHIN, gossypetin, etc., Ellagic acid, a PENTA-O-galloyl glucose, a tannic acid, gallotannic acid (tannin of a peony extract), ellagitannin (a Geranium thunbergii Sieb. et Zucc., Mallotus japonicus, pomegranate bark, and corni fructus —) Ms. [ each tannin extracted from \*\*\*\* etc., condensation mold tannin (each tannin extracted from persimmon juice, cassia, gambir catechu, a burnet, etc.), a URAJIROGASHI hide, and ] — a Japanese oak — each tannin extracted from the hide, this nut, etc. can be mentioned.

However, it is not limited to the above-mentioned object. In this invention, a kind or two sorts or more of polyphenol compounds can be dissolved.

[0008] The following matter can be mentioned as an example of a compound with two or more alcoholic hydroxyl groups. Namely, ethylene glycol, 1, 3-butylene glycol, propylene glycol, Trihydric alcohol, such as dihydric alcohol, such as hexylene glycol, and a glycerol, Polyols, such as an inositol, the polymer of said polyhydric alcohol for example, a diethylene glycol, triethylene glycol, and a polyethylene glycol — Dipropylene glycol, a polypropylene RENGU recall, diglycerol, Sorbitols, such as triglycerol and polyglycerin, maltitol, sugar-alcohol, such as a mannitol, and grape sugar (a glucose and D-glucose —) Monosaccharides, such as DL-glucose, a galactose, a fructose, and a xylose, Oligosaccharide, such as disaccharides, such as cane sugar, a maltose, and a lactose, a glucamine, polyhydroxy monocarboxylic acid, such as hexosamines, such as a glucosamine, glucuronic acid, and a gluconic acid, and the salt (for example, sodium gluconate —) of those Lactone, such as glucono delta lactones, such as calcium gluconate A triterpenoid compound and its salts, such as glycyrrhizic acid and glycyrrhetic acid, Ethyl cellulose, a hydroxy cellulose, hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose sodium, xanthan gum, a carrageenan, Polysaccharide and its derivatives, such as sodium alginate and propylene glycol alginate, Mucopolysaccharides, such as hyaluronic acid, hyaluronate sodium, chondroitin sulfate, and sodium chondroitin sulfate, Bridge formation mold Pori (an acrylic acid / acrylic acid 2, 3-dihydroxy propyl), Bridge formation mold Pori (an acrylic acid/2-hydroxypropyl acrylate), poly glyceryl acrylate, Acrylic-acid system polymer compounds, such as poly glyceryl methacrylate, are mentioned, and the U-jelly CP and the U-jelly NP of Showa Denko K.K., roux BURAJIERU CO by the MEDOU technical corporation, etc. are mentioned as a thing containing them. Ether, such as ester, such as sucrose fatty acid ester, fatty-acid glycerol ester, and fatty-acid sorbitan, a dodecyl glucoside, and octadecyl maltoside, is also mentioned. However, it is not limited to the above-mentioned thing. in addition, the compound which has two or more alcoholic hydroxyl groups in this invention — a kind — or two or more sorts can be blended.

[0009] As the aforementioned organic reducing agent, for example An ascorbic acid, sodium ascorbate, An ascorbic-acid potassium, erythorbic acid; sodium erythorbate, An erythorbic acid potassium, dibutylhydroxytoluene, butylhydroxyanisole, Phytic acid, a tocopherol, tocopherol orotic acid ester, Tocopherol nicotinic-acid ester, hydroquinone, and its glycoside, NORUJI hydronalium guaiaretic acid, ascorbic-acid higher-fatty-acid ester (lauric-acid ester, stearic acid ester, isostearic acid ester, palmitic-acid ester, etc.), guaiac resin, etc. are mentioned. these organic reducing agents — a kind — or two or more sorts are used, combining.

[0010] Although there is the amount of the polyphenol compound used in this invention (loadings) within large limits to the amount of the maximum dissolutions to the aforementioned system (saturation solubility) from the minimum initial complement which can demonstrate said property of polyphenol, and effectiveness and it is not limited especially, it is usually 0.001 – 20% of the weight of within the limits to the total amount (AUW of all formula. components) of a constituent in constituents, such as a charge of makeup, and drugs. When offering the stabilizing agent constituent of the other polyphenol compound, the upper limit of loadings is not this limitation.

[0011] The amount of the organic reducing agent used (loadings) has desirable 1/amount of 20 times to 100 times to the weight of polyphenol 0.01 to 15% of the weight to the weight of a constituent.

[0012] The amount of the compound used with two or more alcoholic hydroxyl groups (loadings) can be blended from 1 % of the weight to 99.999 % of the weight by max by the minimum to the AUW of a constituent. Moreover, the amount of the compound used with two or more alcoholic hydroxyl groups is 20 – 99.999% of the weight of within the limits still more preferably ten to 99.999% of the weight more preferably five to 99.999% of the weight to the AUW of a constituent. Moreover, although the compound which has two or more alcoholic hydroxyl groups to the weight of a polyphenol compound can be blended at a rate of arbitration, the loadings of polyhydric alcohol are the equivalence of the weight of a

polyphenol compound - the amount of 100 times preferably.

[0013] In this invention, the systems in which a polyphenol compound is dissolved are water, alcohol (a methanol, ethanol, etc.), polyhydric alcohol, oily matter (for example, vegetable oil, animal oil, straight mineral oil, high-class aliphatic hydrocarbon, a higher fatty acid, higher alcohol, ester oil, fats and oils, waxes, silicone oil, etc.), a surfactant, etc. However, it is not limited to the above-mentioned object. Moreover, you may be two or more sorts of mixture of these matter, and it is not limited about the mixed rate of each component, the mixed approach, and the gestalt of mixture.

[0014] If an example is given and the system in which the polyphenol compound in this invention was made dissolved is explained, the constituent made to dissolve polyphenol in the mixture of alcohol (a methanol, ethanol, etc.) and the water solution of those, polyhydric alcohol (a glycerol, 1, 3-butylene glycol, propylene glycol, a polypropylene glycol, ethylene glycol, a polyethylene glycol, sorbitol, etc.) and the water solution of those, alcohol, and polyhydric alcohol, the mixture of alcohol, polyhydric alcohol, and water, etc. will be mentioned, for example. furthermore, lotions (for example, transparence lotions and a mill key lotion --) An aftershave lotion, a suntan lotion, a multilayer mold lotion, Shaking lotions, a suntan lotion, a hair setting lotion, skin external use lotions, etc., A pack agent and shampoos (a hair-shampoo, body shampoo, etc.) rinses (hair rinse etc.) and a hair processing agent (for example, a hair conditioner --) charges of a makeup (for example, the charge of a liquid makeup --), such as a hair treatment Creams, such as the makeup base, an eyeliner, and mascara for example, skin cream, a face cream, a hand cream, and foundation cream -- hair cosmetics (for example, a hair cream --), such as an emollient cream lip cosmetics (for example, a lip stick, a lip cream, etc.), such as pomade and a tic, a bathing agent, a hair tonic, skin external preparations, an ointment, the liniment (liniment), an aerosol constituent, and a hand -- that -- cosmetics, such as an inhibitor and dentifrices, drugs, food, etc. are mentioned. The aforementioned charge of makeup, drugs, etc. are usually making the shape of the shape of the shape of a solution, and dispersion liquid, emulsions (a W/O mold, an O/W mold, W/O/W mold, etc.), gel, and a paste, and the solid solution, and the gestalt of multilayer mold liquefied \*\*. However, it is not limited to the above-mentioned object.

[0015] In this invention, it is also possible to blend the component regularly used by cosmetics and drugs other than the above-mentioned indispensable component and an additive. Namely, water soluble polymers, such as a carboxyvinyl polymer and a polyvinyl pyrrolidone, The natural extractives of animals and plants and its derivative, a sodium chloride, potassium chloride, The mineral salt of dibasic sodium phosphate, a phosphoric-acid hydrogen potassium, etc., isopropyl methyl phenol, Germicides, such as chlorhexidine hydrochloride, sulfur, and resorcinol, titanium oxide, Pigments, such as particle titanium oxide, a mica, talc, and a zinc white, coloring matter, an abrasive material, Perfume, antiseptics, a chelating agent, a porphyrin metal complex, an ultraviolet ray absorbent, aerosol propellants, a coat formation agent, an ointment base, an emollient agent, and a dandruff -- an inhibitor -- An anti-oxidant, PH regulator, amino acid and its derivative, an antibiotic, vitamins, a glycolipid and its derivative, an organic base, a moisturizer, etc. can be suitably blended in independent in the range which does not spoil the effectiveness of this invention, or two or more sorts of combination.

[0016]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail further. The section shown in an example means the weight section. deltaE shown in the example shows the color difference, measures it with a color difference meter ( by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. 1001DP mold), using a quartz cell (10mm of cel length) as an index of discoloration, and is calculated by (1) type from L, a, and b value. This corresponds to the unit of the color difference well with the difference of a sensuous color using a NBS unit, and high practicality is accepted.

[0017]

[Equation 1]

$\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$  and  $\Delta a$  and  $\Delta b$  show the

difference of the measurement-size value at the time of preparation and 45-degree-C preservation, respectively.

[0018] The relation of the sensuous hue change by deltaE and the naked eye is as in Table 1.

[0019]

[Table 1]

ΔE (NBS単位)	感覚的な色相変化	変色防止効果
0～ 1. 5	実質的に変化がない	極めて高い
1. 5～ 3. 0	微かに変化がある	高い
3. 0～ 6. 0	目立つ変化がある	低い
6. 0～12. 0	大に変化がある	極めて低い
12. 0以上	多大に変化がある	実質的に無い

[0020] In addition, change of a color is so large that the value of deltaE (color difference) is large, and the polyphenol concerned oxidizes, or it colors thru/or discolors by the heat history, and an unstable thing is shown.

[0021] Ten special inspectors estimated astringency by organic functions among the properties of the charge of makeup shown in the example. This effectiveness is discovered by tightening the skin by the protein agglutination of polyphenol. Furthermore, the following approaches estimated the durability of the makeup effectiveness in the face of this charge of makeup. The charge of makeup of this invention was applied only to the right half face after ten special inspectors' washing their face, subsequently to the face whole the charge of a makeup was given, and the makeup rice cake effectiveness of the face of right and left 2 hours after was observed. This makeup rice cake effectiveness appears in order to make it easier to adhere the charge of a makeup applied to the skin, while the skin is tightened and superfluous sebum secretion is controlled by protein condensation and absorption of polyphenol.

[0022] The condition of recovery of the surface deterioration before and behind use was investigated by applying to the part ruined [ the skin's ] by ten special inspectors similarly about the ready skin and a protective effect. In addition, the special inspector in this case chose and tested the person of rough \*\*\*\*. Each effectiveness was expressed in the average mark of the following evaluation mark.

"It is very good"... "It is good"... Four points and common [ "common" ] ... "It is bad". [ that five it is points and ] [ that three it is points and ] [ ... "It is very bad" ] [ that two it is points and ] [ ... One point. ]

[0023] It is shown below, using as the example of reference the manufacturing method of the condensation type persimmon tannin used in the after-mentioned example of a trial and an after-mentioned example, burnet tannin, and geraniin.

The fruits of example of reference 1 astringent persimmon (*Diospyros Kaki* Linn.) were used as the small split, were squeezed, fruit juice was extracted, filtration removed solid content, and persimmon juice was obtained. The ethanol of optimum dose is added to persimmon juice. After carrying out contact adsorption of the 1000kg of the persimmon juice containing this ethanol to the column filled up with the diamond ion HP20 (Mitsubishi Kasei Industries make) 1000 l. of a synthetic adsorbent and rinsing this column by 2000l. of purified water, elution is carried out using 2000l. of water ethanol. Next, after condensing this eluate under reduced pressure, it freeze-dried and 30kg (polymer of a pro anthocyanidin system) of condensation type persimmon tannin belonging to the aforementioned polyphenol was obtained.

[0024] By 3t of water-acetone (1:1) mixtures, a room temperature extract is carried out, 1kg of desiccation root powder of an example of reference 2 marketing burnet is separated, and concentration hardening by drying is carried out under reduced pressure. 50g of this extract was dissolved in 200ml of ethanol, contact adsorption was carried out to the column filled up

with sephadex LH-20 (1.5l.), and it washed by 10l. of ethanol, and was eluted using the acetone 70%, that fraction was freeze-dried, and burnet tannin 10g was obtained.

[0025] Concentration hardening by drying of the 1kg of the example of reference 3 geranii-herba-pulverata desiccation leaves is carried out under reduced pressure after an immersion extract by 5l. of ethanol-water (1:1) mixtures, and 250g of crude extracts is obtained. This extract is dissolved in 1l. of water, and 1l. of ethyl ether may be added to this, it shakes, and an ethyl ether layer is removed. After repeating this actuation 3 times, 0.3l. of ethyl acetate is added to the water layer which remained, and it shakes well and extracts. After repeating this actuation 3 times, the extract was doubled, subsequently vacuum concentration hardening by drying was carried out in ordinary temperature, and the *Geranium thunbergii* Sieb. et Zucc.

extract was obtained. 15g of this extract is given to a drop countercurrent distribution chromatography, and it develops with a descending method using chloroform-methanol-water (45:50:21) mixture. Uptake of the 0.3l. - 0.4l. fraction was carried out, it condensed at 40 degrees C under reduced pressure, the precipitate which deposited from water was separated, and yellow powder-like geraniin (aforementioned polyphenol) 1.0g was obtained.

[0026] Example 1 (persimmon tannin stabilizing agent constituent)

About the polyphenol compound content constituent in this invention, it examined by formula No.1-8 and the example 1 of a comparison which showed the effectiveness of those discoloration prevention in Table 2. The preparation approach is as describing below and the amount of each used component is as being shown in Table 2.

[0027]

[Table 2]

No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	比較例 1
1 部	5 部	10 部	20 部	40 部	60 部	80 部	90 部	-
1	1	1	1	1	1	1	1	1 部
98	94	89	79	59	39	19	-	99
11.7	9.8	5.6	2.9	2.1	1.5	1.2	1.0	32.4

成分	N
(1) 1, 3-ブチレンジグリコール	
(2) 縮合型柿タンニン	
(3) 精製水	
$\Delta E$ (4週間後、45℃)	

[0028] In formula No.1-7, the component (3) and the component (1) were mixed first, subsequently the component (2) was dissolved and the target constituent was obtained. Next, in formula No.8, the component (2) was dissolved in the component (1) and the target constituent was obtained. Finally, the component (2) was dissolved in the component (3) and the example 1 of a comparison was acquired.

[0029] Next, the stability (allochroic) of the constituent shown in Table 2 was investigated. Consequently, the following thing was understood.

(b) It is very easy to discolor the condensation type persimmon tannin which the color difference ( $\Delta E$ ) value of four weeks after has discolored very greatly the stabilizing agent constituent of the example 1 of a comparison sensuously and remarkably by 32.4 from preparation, and is contained.

(b) Although  $\Delta E$  value is 1.0-11.7 and the stabilizing agent constituent of formula No.1-8 is discolored a little sensuously more greatly than the time of preparation, when the degree of discoloration the example 1 of a comparison which has not blended 1 and 3-butylene alcohol, and four weeks after is compared, there is little hue change with it clearly at these formulas.

[ quite small and  $\Delta E$  value and ] [ sensuous ]

(c) The constituent which cheated out of 1 and 3-butylene glycol (dihydric alcohol) concomitant use combination (coexistence) can prevent discoloration of condensation type persimmon tannin (polyphenol) so that clearly from these results.

[0030] Example 2 (persimmon tannin stabilizing agent constituent)

It examined by formula No.9-14 and the example 2 of a comparison which were shown in Table 3 about the case where especially an organic reducing agent is added among the effectiveness of discoloration prevention of the polyphenol compound content constituent in this invention. The preparation approach is as describing below and the amount of each used component is as being shown in Table 3.

[0031]

[Table 3]

2 No. 13	No. 14	比較例 2
10部	10部	10部
1	1	1
10	15	-
79	74	89
1.1	1.0	6.5



成分	No. 9	No. 10	No. 11	No. 1
(1) グリセリン	10部	10部	10部	10部
(2) 縮合型柿タンニン	1	1	1	1
(3) アスコルビン酸	0.05	0.5	1	5
(4) 精製水	88.95	88.5	88	84
$\Delta E$	4.2	2.2	2.0	1.3
(4週間後、45℃)				

[0032] Formula No.9-14 and the example 2 of a comparison which are shown in Table 3 were prepared by the approach of describing below. In formula No.9-14, the component (4) and the component (1) were mixed first, subsequently a component (2) and (3) were dissolved and the target constituent was obtained. Next, in the example 2 of a comparison, the component (4) and the component (1) were mixed, subsequently the component (2) was dissolved and the target constituent was obtained.

[0033] Next, the stability (allochroic) of the constituent shown in Table 3 was investigated. Consequently, the following thing was understood.

(b) From preparation, the color difference ( $\Delta E$ ) value of four weeks after is 6.5, and discolor a little sensuously more greatly than the time of preparation the stabilizing agent constituent of the example 2 of a comparison.

(b) When the degree of the discoloration four weeks after formula No.9-14 is compared with the example 2 of a comparison with which  $\Delta E$  value is 1.0-4.2, and the stabilizing agent constituent of formula No.9-14 has not blended the ascorbic acid, there is little hue change with it clearly. [ smaller and  $\Delta E$  value of formula No.9-14 and ] [ sensuous ]

(c) The constituent which cheated out of the ascorbic acid (organic reducing agent) concomitant use combination (coexistence) further in this way in the system which cheated out of condensation type persimmon tannin (polyphenol) and a glycerol (trihydric alcohol) concomitant use combination (coexistence) can prevent discoloration of condensation type persimmon tannin (polyphenol) effectively.

[0034]

Example 3 (cream)

i. Formula (section)

(1) Squalane 25.0 (2) cetyl alcohol A 3.0 (3) tree 2-ethyl hexanoic-acid glycerol 5.0 (4) lipophilic-type glyceryl monostearate 2.0 (5) stearin acid 0.5 (6) xanthan gum 0.1 (7) N-stearoyl-sodium L-glutamate monohydrate 0.7 (8) methyl parahydroxybenzoate 0.2 (9)

disodium edetate 0.1 (10) dipropylene glycols 10.0 (11) sodium citrates 0.1 (12) catechin (reagent) 0.1 (13) perfume 0.1 (14) purified water 53.1 [0035] The ii. manufacture approach above-mentioned component (1) The mixed dissolution of - (5) is carried out at about 80 degrees C at homogeneity (solution 1). Water-soluble-materials [ of the above-mentioned component ] (6) - (10) and a part of (14) are dissolved in homogeneity at about 80 degrees C (solution 2). (11) and (12) are dissolved in the above-mentioned component (14) in ordinary temperature at homogeneity (solution 3). Next, it cools, after adding and emulsifying a solution 2, stirring a solution 1 in a homomixer. In addition, the component (13) was added at 70 degrees C of the cooling process, after a temperature fall and a solution 3 were added to 30 degrees C, and stirring was stopped.

[0036] Even when glassware was filled up and it saved for 30 days at 40 degrees C, the cream of obtained this invention does not have a sensuous tint change substantially, and had good stability. Furthermore, when the continuous use test was performed for two weeks by ten special inspectors of rough \*\*\*\*, the evaluation mark (average mark) of the ready skin and a protective action obtained the good result by 4.7 points.

[0037] Moreover, as a result of applying 0.005g of creams of this invention to a lip as a lip cream in winter and using them continuously for two weeks, from two - the 4th, symptoms, such as for [ of a lip ] hides and a crack, mitigated or recovered, and the protective effect over the lip was also checked for all special inspectors.

[0038] The example 3 (cream) of a comparison

Except not using dipropylene glycol but using the 63.1 sections of purified water, it carried out like this invention of an example 3, and the cream of the example of a comparison was prepared. When this cream was saved for 30 days at 40 degrees C, it discolored a little greatly and it was checked that the discoloration prevention effectiveness is low.

[0039] Example 4 (cream)

From the formula of an example 3, the amount of purified water was changed into the 52.8 sections from the 53.1 sections, the cream of the formula which added erythorbic acid 0.3% further was prepared, and it considered as the example 4. When dissolving water-soluble materials at about 80 degrees C in some purified water at homogeneity, as for the manufacture approach, in addition to coincidence, others performed 0.3% of erythorbic acid like the example 7. When this cream was saved for 30 days at 40 degrees C, there is almost no sensuous tint change and it had good stability. Moreover, also sensuously, the degree of discoloration had few examples 4 in comparison with the example 3. About the cream of an example 4, when the continuous use test was performed for two weeks by ten special inspectors of rough \*\*\*\*, the evaluation mark (average mark) of the ready skin and a protective action obtained the very good result by 4.9 points.

[0040]

Example 5 (hair treatment shampoo)

i. Formula (section)

(1) Lauryl sulfuric-acid triethanolamine (40% water solution) 20.0(2) lauric-acid diethanolamide 3.0(3) mono-lauric-acid cane-sugar ester 5.0 (4) polyethylene glycols (average molecular weight 200) 15.0 (5) polyglycerin 5-0 (6) maltitol 3.0 (7) tannic acids (method of a game) 0.5 (8) purified water 48.5 [0041] The ii. manufacture approach above-mentioned component (1) What carried out - (6) at homogeneity and carried out the mixed dissolution of a component (7) and (8) after the mixed dissolution at homogeneity was added, it mixed to homogeneity, and the hair treatment shampoo of this invention was obtained. Even when a propylene container was filled up with the shampoo of obtained this invention and it saved for 50 days at 40 degrees C, a sensuous hue change is [ nothing ] substantially and was stable at  $\Delta E=1.4$ .

[0042]

Example 6 (pimple gel for prevention)

i. Formula (section)

(1) Propylene glycol 10.0 (2) diglycerols 5.0(3) polyoxyethylene methyl glucoside 5.0(4) dodecyl maltoside 2.0(5) bridge-formation mold acrylic-acid system polymer compound (U-jelly CP) 30.0 (6) dipotassium glycyrrhizinate 1.0 (7) trichlorocarbonilide 0.05 (8) methyl

parahydroxybenzoate 0.1 (9) disodium edetate 0.05 (10) tannic acids (method of a game) 0.5 (11) purified water 46.3 [0043] The ii. manufacture approach above-mentioned component (1) The mixed dissolution was carried out at 80 degrees C at homogeneity, and - (5) was used as Solution A. Next, component (6) - (9) and a part of (11) were used as the thing solution B which carried out the mixed dissolution at 80 degrees C at homogeneity. Furthermore, the component (10) was added to the remainder of a component (11), and it mixed to homogeneity, and considered as Solution C. After mixing Solution A and Solution B and cooling to ordinary temperature. Solution C -- homogeneity -- mixing -- the pimple of an example 10 -- the gel for prevention was obtained. Even when glassware was filled up with the gel of obtained this invention and it saved for 30 days at 40 degrees C, a sensuous hue change is [ nothing ] substantially and was stable at  $\Delta E=0.9$ .

[0044]

Example 7 (aftershave lotion)

i. Formula (section)

(1) Ethanol 60.0 (2) burnet tannin 0.2 (3) glycyrrhizic acid 0.2 (4) dipropylene glycols 15.0 (5) perfume 0.05 (6) purified water 24.55 [0045] A part of the ii. manufacture approach above-mentioned component (1), (2), (5), and (6) were mixed to homogeneity, the remainder of after the mixed dissolution, a component (3), (4), and (6) was mixed to homogeneity, it filtered at -5 degrees C, and the aftershave lotion of this invention was obtained.

[0046] Even when glassware was filled up with the aftershave lotion of obtained this invention and it saved for 30 days at 40 degrees C, a sensuous hue change is [ nothing ], substantially and was stable at  $\Delta E=1.2$ .

[0047] Furthermore, as a result of five male special inspectors' using the aftershave lotion of this invention after mustached camber using a razor, bleeding of the incised wound which all five special inspectors accepted the ready skin effectiveness after mustached camber, among those was produced in trinomial stopped immediately.

[0048]

An example 8, the example 4 (convergence face toilet) of a comparison

i. Formula (section)

(1) Dipropylene glycol 10 (2) condensation type persimmon tannin 0.5 (3) sodium citrates 0.05 (4) citric acids 0.05 (5) ethanol 10 (6) purified water 79.4 [0049] What dissolved a component (3) and (4) in the ii. manufacture approach above-mentioned component (6), and dissolved the component (2) subsequently to a component (5) is added. Finally the component (1) was added, it mixed to homogeneity, and the convergence face toilet of an example 8 was obtained.

[0050] The convergence face toilet of the example 4 of a comparison was obtained like the above except not using a component (1) furthermore but using purified water 89.4%.

[0051] Next, the stability (allochroic) of these convergence face toilet, astringency, and the durability (henceforth makeup rice cake for convenience) of the charge of makeup makeup were investigated. Consequently, the following thing was understood.

[0052] (b) In the example 1 of a comparison, the color difference ( $\Delta E$ ) value of four weeks after was discolored sensuously and remarkably very greatly with 30.3 from preparation. Moreover, astringent evaluation mark were 4.0 points and were 3.9 evaluation mark of the effectiveness of makeup rice cake.

(b)  $\Delta E$  value of the example by this invention was 2.7, and preservation stability was good at extent which has discolored the degree of sensuous discoloration slightly. Moreover, it was 4.9 points, and astringent evaluation mark were 4.7 evaluation mark of the effectiveness of makeup rice cake, and any effectiveness was good.

(c) The constituent which made dipropylene glycol (dihydric alcohol) live together can prevent discoloration of condensation type persimmon tannin (polyphenol) effectively so that clearly from these results. And there is an inclination made to improve rather, without checking the property of condensation type persimmon tannin, and effectiveness.

[0053]

Example 9 (ointment)

i. Formula (section)

(1) Purified lanolin 5.0 (2) white beeswax 5.0 (3) white vaseline 59.4(4) dl-alpha-tocopherol 0.5 (5) geraniin 0.1 (6) polyethylene glycol 1500 30.0 [0054] A part of ii. manufacture approach above-mentioned component (1) is made to dissolve a component (4) and (5) in homogeneity (A). Subsequently, after warming and melting the remainder of a component (1), a component (2), (3), and (6) and fully mixing, just before beginning cooling and solidifying, A was mixed and the ointment of this invention was obtained. Even when saved in 50 days and in an ointment end crater at 30 degrees C, the ointment of obtained this invention does not almost have a sensuous hue change, and had good stability.

[0055]

[Effect of the Invention] Like a publication, without checking the operation effectiveness of a polyphenol compound in any way, this invention prevents coloring by daily [ of the system (constituent) in which polyphenol is dissolved ], and discoloration, and it is above clear its to offer the stable constituent.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-239716

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00	C	9164-4C		
	R	9164-4C		
	W	9164-4C		
	Y	9164-4C		
7/075		8615-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-53018	(71)出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22)出願日	平成5年(1993)2月17日	(72)発明者	阿川 由希夫 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘 紡株式会社化粧品研究所内
		(72)発明者	近藤 光男 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘 紡株式会社化粧品研究所内

(54)【発明の名称】 ポリフェノール化合物含有組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリフェノール化合物の作用効果を何等阻害することなく、ポリフェノールが溶存している系(組成物)の経日による着色、変色を防止し、安定化した組成物を提供すること。

【構成】 アルコール性水酸基を2つ以上持つ化合物と分子内にフェノール性水酸基を3つ以上有するポリフェノール化合物からなる。また、その組成物に有機還元剤を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコール性水酸基を二つ以上持つ化合物を含有することを特徴とするフェノール性水酸基を三つ以上有するポリフェノール化合物含有組成物。

【請求項2】 有機還元剤を含有することを特徴とする請求項1記載のポリフェノール化合物含有組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化粧品、医薬部外品、医薬品、入浴剤、食品等に応用が可能な収斂作用、整肌・保護作用にすぐれたポリフェノール化合物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリフェノール化合物は、収斂作用、整肌・保護作用を有し（フレグランス・ジャーナル 臨時増刊 No. 6, 1986年, 270頁）、多くの分野での応用が期待される。しかし、ポリフェノール化合物は熱や酸素によって変色しやすく、不安定であるという欠点がある。この問題を解決するために、ポリフェノール化合物をボルフィリン銅錯体（あるいはボルフィリン亜鉛錯体）と有機還元剤と共存させて、変色を防止する方法が提案されている（特願昭61-292182号公報、特願昭62-164868号公報）。

【0003】しかしながら、ボルフィリン金属錯体を用いる方法は、ボルフィリン金属錯体自身が着色するため、配合量が限定され、産業上の実施を前提としては制限がある。

【0004】そこで、本発明者等はポリフェノール化合物の変色防止方法に関して従来技術の欠点を解決するべく鋭意研究した結果、ポリフェノール化合物の特性を何等損なわずにポリフェノール化合物の変色を未然に防止し得るポリフェノール化合物含有組成物を見出した。

【0005】本発明の目的は、ポリフェノール化合物の特性を何等損なわずにポリフェノール化合物が溶存している系（組成物）の経日による変色が防止されたポリフェノール化合物含有組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は上記の目的を達成するために、分子内にフェノール性水酸基を三つ以上有するポリフェノール化合物とアルコール性水酸基を二つ以上持つ化合物とを含有するという構成をとる。さらに、それらに加えて有機還元剤を含有するという構成をとる。

【0007】本発明におけるポリフェノール化合物としては、例えば、没食子酸、没食子酸エステル（プロピルエステル、イソアミルエステル、オクチルエステル、ドデシルエステルなど）、ピロガロール、フロログリシン、カテキン、エピカテキン、ガロカテキン、カテキンガラート、ガロカテキンガラート、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、エピガロカテキン、グ

ルコガリン、プロアントシアニジンおよびそのポリマー、フラボン類（例えばルチン、クエルセチン、クエルセタギン、クエルセタゲチン、ゴシペチンなど）、エラグ酸、ペンター-O-ガライルグルコース、タンニン酸、ガロタンニン（シャクヤク抽出物のタンニン）、エラジタンニン（ゲンノショウコ、アカメガシワ、ザクロ皮、サンシュユ、訶子などから抽出した各タンニン）、縮合型タンニン（柿渋、桂皮、阿仙薬、地榆などから抽出した各タンニン）、ウラジログシ皮、ミズナラ皮、同堅果などから抽出した各タンニンなどを挙げることができる。但し、上記の物に限定されない。本発明においては、一種あるいは二種以上のポリフェノール化合物を溶解させることができる。

【0008】アルコール性水酸基を二つ以上持つ化合物の具体例として次の物質を挙げることができる。すなわち、エチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどの2価アルコール、グリセリン等の3価アルコール、イノシトールなどのポリオール、前記多価アルコールの重合体（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリンなど）、ソルビトール、マルチトール、マンニトール等の糖アルコール、ブドウ糖（グルコース、D-グルコース、D-L-グルコース）、ガラクトース、フルクトース、キシロースなどの単糖類、ショ糖、マルトース、ラクトース等の二糖類、などのオリゴ糖類、グルカミン、グルコサミンなどのヘキソサミン、グルクロン酸、グルコン酸等のポリヒドロキシモノカルボン酸及びその塩（例えばグルコン酸ナトリウム、グルコン酸カルシウム等）、グルコノデルタラクトン等のラクトン類、グリチルリチン酸、グリチルレチン酸等のトリテルペノイド化合物及びその塩、エチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、キサンタンガム、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコール等の多糖類及びその誘導体、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸、コンドロイチン硫酸ナトリウム等のムコ多糖類、架橋型ポリ（アクリル酸/アクリル酸2, 3-ジヒドロキシプロピル）、架橋型ポリ（アクリル酸/アクリル酸2-ヒドロキシプロピル）、ポリグリセリルアクリレート、ポリグリセリルメタクリレートなどのアクリル酸系ポリマー化合物が挙げられ、それらを含むものとして昭和電工株式会社のU-ジェリーC P、U-ジェリーNPやメドウテクニカルコーポレーション製のルーブラジェルCO）などが挙げられる。ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸ソルビタン等のエステル類、ドデシルグルコシド、オクタデシルマルトシド等のエーテル類も挙げられる。但

し、上記のものに限定されない。尚、本発明においてはアルコール性水酸基を二つ以上持つ化合物を一種あるいは二種以上配合することができる。

【0009】前記の有機還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸カリウム、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、フィチン酸、トコフェロール、トコフェロールオロチン酸エステル、トコフェロールニコチン酸エステル、ハイドロキノン及びその配糖体、ノルジヒドログアヤレチン酸、アスコルビン酸高級脂肪酸エステル（ラウリン酸エステル、ステアリン酸エステル、イソステアリン酸エステル、パルミチン酸エステルなど）、グアヤク脂などが挙げられる。これらの有機還元剤は、一種又は二種以上組合わせて使用される。

【0010】本発明におけるポリフェノール化合物の使用量（配合量）は、ポリフェノールの前記特性、効果を發揮し得る最少必要量から、前記の系に対する最大溶解量（飽和溶解度）までの広い範囲内にあって、特に限定されるものではないが、化粧料や医薬品等の組成物では、通常組成物の総量（処方全成分の総重量）に対して0.001～20重量%の範囲内である。それ以外のポリフェノール化合物の安定化剤組成物を提供する場合の配合量の上限は、この限りではない。

【0011】有機還元剤の使用量（配合量）は、組成物の重量に対して0.01～15重量%、ポリフェノールの重量に対して1/20倍～100倍量が好ましい。

【0012】アルコール性水酸基を2つ以上持つ化合物の使用量（配合量）は、組成物の総重量に対して最少で1重量%から最大では99.999重量%まで配合することができる。また、アルコール性水酸基を2つ以上持つ化合物の使用量は、好ましくは組成物の総重量に対して5～99.999重量%、より好ましくは10～99.999重量%、さらに好ましくは20～99.999重量%の範囲内である。また、ポリフェノール化合物の重量に対してアルコール性水酸基を2つ以上持つ化合物は任意の割合で配合できるが、好ましくは多価アルコールの配合量はポリフェノール化合物の重量の等量～100倍量である。

【0013】本発明において、ポリフェノール化合物を溶解させる系は、水、アルコール（メタノール、エタノールなど）、多価アルコール、油性物質（例えば植物油、動物油、鉱物油、高級脂肪酸炭化水素類、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル油類、油脂類、ワックス類、シリコンオイルなど）、界面活性剤などである。但し、上記の物に限定されない。また、これらの物質の二種以上の混合物であつてもよく、各成分の混合割合、混合の方法、混合物の形態については限定されない。

【0014】本発明におけるポリフェノール化合物を溶

存させた系を具体例をあげて説明すれば、例えば、アルコール（メタノール、エタノールなど）及びその水溶液、多価アルコール（グリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビトールなど）及びその水溶液、アルコールと多価アルコールの混合物、アルコールと多価アルコールと水の混合物等にポリフェノールを溶解させた組成物が挙げられる。更には、ローション類（例えば、透明ローション類、ミルクローション、アフターシェーブローション、サントランローション、多層型ローション、振盪ローション剤、サントランローション、頭髮セットローション、皮膚外用ローション剤等）、パック剤、シャンプー類（ヘアーシャンプー、ボディーシャンプー等）、リンス類（ヘアーリンス等）、毛髪処理剤（例えば、ヘアーコンディショナー、ヘアトリートメント等）、メイクアップ料（例えば液体メイクアップ料、メイクアップベース、アイライナー、マスカラ等）、クリーム類（例えば、スキนครリーム、フェースクリーム、ハンドクリーム、ファンデーションクリーム、エモリエントクリーム等）、頭髮化粧品（例えば、ヘアークリーム、ボマード、チック等）、リップ化粧品（例えば、口紅、リップクリーム等）、入浴剤、養毛剤、皮膚外用剤、軟膏剤、擦剤（リニメント）、エアゾール組成物、手あれ防止剤、歯磨剤等の化粧品、医薬品、食品等が挙げられる。前記の化粧料、医薬品等は、通常、溶液状、分散液状、エマルジョン（W/O型、O/W型、W/O/W型など）、ゲル状、ペースト状、固溶体状、多層型液状等の形態をなしている。但し、上記の物に限定されない。

【0015】本発明においては、上記必須成分の他に、化粧品や医薬品に常用されている成分や添加剤を配合することも可能である。即ち、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、動植物の天然エキス及びその誘導体、塩化ナトリウム、塩化カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム等の無機塩、イソプロピルメチルフェノール、塩酸クロルヘキシジン、イオウ、レゾルシン等の殺菌剤、酸化チタン、微粒子酸化チタン、マイカ、タルク、亜鉛華等の顔料、色素、研磨剤、香料、防腐剤、キレート剤、ポリフィリン金属錯体、紫外線吸収剤、エアゾール噴射剤、被膜形成剤、軟膏基剤、エモリエント剤、フケ防止剤、酸化防止剤、PH調整剤、アミノ酸、及びその誘導体、抗生物質、ビタミン類、糖脂質及びその誘導体、有機塩基、保湿剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で単独あるいは二種以上の組み合わせで適宜配合できる。

【0016】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。実施例に示す部とは重量部を意味する。実施例に示したΔEは色差を示すもので、変色の指標として色差計（日本電色工業株式会社製 1001DP型）で石

英セル（セル長10mm）を用いて測定し、L、a、b 値から（1）式により計算される。色差の単位にはNBS単位を用い、これは感覚的な色の差と良く対応し、高い実用性が認められている。

【0017】

【数1】

$$\Delta E = \{ (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \}^{1/2}$$

$\Delta L$ 、 $\Delta a$ 、 $\Delta b$ はそれぞれ、調製時と45℃保存時の測定数値の差を示す。

【0018】 $\Delta E$ と肉眼による感覚的な色相変化の関係は表1の通りである。

【0019】

【表1】

$\Delta E$ (NBS単位)	感覚的な色相変化	変色防止効果
0～ 1.5	実質的に変化がない	極めて高い
1.5～ 3.0	微かに変化がある	高い
3.0～ 6.0	目立つ変化がある	低い
6.0～12.0	大いに変化がある	極めて低い
12.0以上	多大に変化がある	実質的に無い

【0020】尚、 $\Delta E$ （色差）の値が大きいくほど、色の変化が大きく、当該ポリフェノールが酸化されたり、熱履歴によって着色ないし変色し、不安定であることを示す。

【0021】実施例に示した化粧料の特性のうち収斂性は専門検査員10人で官能によって評価した。この効果はポリフェノールのタンパク凝集作用によって皮膚をひきしめることによって発現する。さらにこの化粧料の顔面での化粧効果の持続性を以下の方法により評価した。専門検査員10人が洗顔後、本発明の化粧料を右半顔だけに塗布し、ついで顔全体にメイクアップ料を施し、2時間後の左右の顔の化粧もち効果を観察した。この化粧もち効果は、ポリフェノールのタンパク凝集・吸着作用により、皮膚をひきしめ過剰の皮脂分泌が抑制されるとともに、皮膚に対して塗布したメイクアップ料をより付着しやすくさせるために表われるものである。

【0022】整肌・保護効果についても同様に専門検査員10人によって、肌の荒れた部分に対して塗布することにより、使用前後の肌荒れの治癒の状態を調べた。尚、この場合の専門検査員は荒れ肌性の者を選択しテストした。それぞれの効果は次の評価点数の平均点で表した。

「非常に良い」・・・5点、「良い」・・・4点、「普通」・・・3点、「わるい」・・・2点、「非常にわるい」・・・1点。

【0023】後記の試験例及び実施例で使用した縮合型柿タンニン、地榆タンニン、グラニインの製造法を参考例として次に示す。

参考例1

渋柿（*Diospyros Kaki* Linn.）の果実を小細片とし、圧搾して果汁を採取し、濾過により固形分を除去して柿渋を得た。柿渋に適量のエタノールを添加する。このエタノールを含有した柿渋1000kgを、合成吸着剤のダイヤイオンHP20（三菱化成工

業株式会社製）1000リットルを充填したカラムに接触吸着させ、このカラムを精製水2000リットルで水洗した後、含水エタノール2000リットルを用いて溶出させる。次にこの溶出液を減圧下で濃縮した後、凍結乾燥して、前記のポリフェノールに属する縮合型柿タンニン（プロアントシアニジン系のポリマー）を30kg得た。

【0024】参考例2

市販地榆の乾燥根粉末1kgを水-アセトン（1：1）混液3トンで室温抽出し濾取して減圧下に濃縮乾固する。この抽出物50gをエタノール200ミリリットルに溶解し、セファデックスLH-20（1.5リットル）を充填したカラムに接触吸着させ、エタノール10リットルで洗浄し、70%アセトンを用いて溶出しその画分を凍結乾燥し地榆タンニン10gを得た。

【0025】参考例3

ゲンノショウコ末乾燥葉1kgをエタノール-水（1：1）混液5リットルで浸漬抽出後、減圧下で濃縮乾固し粗抽出物250gを得る。この抽出物を水1リットルに溶解し、これにエチルエーテル1リットルを加えて良く振盪し、エチルエーテル層を除去する。この操作を3回繰り返した後、残った水層に酢酸エチル0.3リットルを加え、良く振盪して抽出する。この操作を3回繰り返した後、抽出液を合わせ、ついで常温で減圧濃縮乾固しゲンノショウコ抽出物を得た。この抽出物15gを液滴向流分配クロマトグラフィに付し、クロロホルム-メタノール-水（45：50：21）混液を用い、下降法により展開する。0.3リットル～0.4リットルの画分を捕集し、減圧下、40℃で濃縮し、水より析出した沈殿を濾取し、黄色粉末状のグラニイン（前記のポリフェノール）1.0gを得た。

【0026】実施例1（柿タンニン安定化剤組成物）

本発明におけるポリフェノール化合物含有組成物について、それらの変色防止の効果を、表2に示した処方N



o. 1～8及び比較例1により試験した。調製方法は以下に記すとおりであり、使用した各成分の量は表2に示すとおりである。

【0027】

【表2】

成分	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	比較例1
(1) 1, 3-ブチレングリコール	1部	5部	10部	20部	40部	60部	80部	90部	-
(2) 縮合型柿タンニン	1	1	1	1	1	1	1	1	1部
(3) 精製水	98	94	89	79	59	39	19	-	99
ΔE(4週間後、45℃)	11.7	9.8	5.6	2.9	2.1	1.5	1.2	1.0	32.4

【0028】処方No. 1～7においては、まず成分(3)と成分(1)を混合し、ついで成分(2)を溶解させ目的とする組成物を得た。次に、処方No. 8においては、成分(1)に成分(2)を溶解させて、目的とする組成物を得た。最後に、成分(3)に成分(2)を溶解させて、比較例1を得た。

【0029】次に、表2に示した組成物の安定性(変色性)を調べた。その結果、次のことが分かった。

(イ) 比較例1の安定化剤組成物は、調製より4週間後の色差(ΔE)値が32.4で非常に大きく、かつ感覚的にも著しく変色しており含有している縮合型柿タンニンは極めて変色しやすい。

(ロ) 処方No. 1～8の安定化剤組成物は、ΔE値が1.0～11.7であり、かつ感覚的には調製時よりもやや大きく変色しているが、1, 3-ブチレングリコールを配合していない比較例1と4週間後における変色の度合いを比べた場合は、これらの処方ではΔE値はかなり小さくかつ感覚的な色相変化は明らかに少ない。

(ハ) これらの結果から明らかなように、1, 3-ブチレングリコール(2価アルコール)を併用配合(共存)せしめた組成物は、縮合型柿タンニン(ポリフェノール)の変色を防止することができる。

【0030】実施例2(柿タンニン安定化剤組成物)本発明におけるポリフェノール化合物含有組成物の変色防止の効果のうち、特に有機還元剤を添加した場合について、表3に示した処方No. 9～14及び比較例2により試験した。調製方法は以下に記すとおりであり、使用した各成分の量は表3に示すとおりである。

【0031】

【表3】

成分	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	比較例2
(1) グリセリン	10部	10部	10部	10部	10部	10部	10部
(2) 縮合型柿タンニン	1	1	1	1	1	1	1
(3) アスコルビン酸	0.05	0.5	1	5	10	15	-
(4) 精製水	88.95	88.5	88	84	79	74	89
$\Delta E$ (4週間後、45℃)	4.2	2.2	2.0	1.3	1.1	1.0	6.5

【0032】表3に示す処方No. 9～14及び比較例2は以下に記す方法により調製した。処方No. 9～14においては、まず成分(4)と成分(1)を混合し、ついで成分(2)、(3)を溶解させ目的とする組成物を得た。次に、比較例2においては、成分(4)と成分(1)を混合し、ついで成分(2)を溶解させ目的とする組成物を得た。

【0033】次に、表3に示した組成物の安定性(変色性)を調べた。その結果、次のことが分かった。

(イ) 比較例2の安定化剤組成物は、調製より4週間後の色差( $\Delta E$ )値が6.5で、かつ感覚的には調製時よ

りもやや大きく変色する。

(ロ) 処方No. 9～14の安定化剤組成物は、 $\Delta E$ 値が1.0～4.2であり、アスコルビン酸を配合していない比較例2と、処方No. 9～14の4週間後における変色の度合いを比べた場合は、処方No. 9～14の $\Delta E$ 値はより小さくかつ感覚的な色相変化は明らかに少ない。

(ハ) このように、縮合型柿タンニン(ポリフェノール)とグリセリン(3価アルコール)とを併用配合(共存)せしめた系にさらにアスコルビン酸(有機還元剤)を併用配合(共存)せしめた組成物は、縮合型柿タンニ

ン（ポリフェノール）の変色を、効果的に防止することができる。

【0034】

実施例3（クリーム）

i. 処方	(部)
(1) スクワラン	25.0
(2) セチルアルコール	3.0
(3) トリー２－エチルヘキサン酸グリセリン	5.0
(4) 親油型モノステアリン酸グリセリン	2.0
(5) ステアリン酸	0.5
(6) キサンタンガム	0.1
(7) N－ステアロイル－L－グルタミン酸ナトリウム	0.7
(8) パラオキシ安息香酸メチル	0.2
(9) エデト酸二ナトリウム	0.1
(10) ジプロピレングリコール	10.0
(11) クエン酸ナトリウム	0.1
(12) カテキン（試薬）	0.1
(13) 香料	0.1
(14) 精製水	53.1

【0035】ii. 製造方法

上記成分（１）～（５）を約８０℃にて均一に混合溶解する（溶液１）。上記成分の水溶性成分（６）～（１０）及び（１４）の一部を約８０℃にて均一に溶解する（溶液２）。上記成分（１４）に（１１）と（１２）を常温にて均一に溶解する（溶液３）。次に溶液１をホモミキサーにて攪拌しながら、溶液２を添加し乳化した後、冷却する。なお、その冷却過程の７０℃にて成分（１３）を添加し３０℃まで降温後、溶液３を添加し攪拌を停止した。

【0036】得られた本発明のクリームはガラス容器に充填し４０℃で３０日間保存した場合でも感覚的な色合い変化が実質的になく良好な安定性を有していた。さらに、荒れ肌性の専門検査員１０人にて２週間、連用テストを行ったところ、整肌・保護作用の評価点数（平均点）は４．７点で良好な結果を得た。

【0037】また、本発明のクリームを冬期にリップクリームとして唇に０．００５ｇ塗布し、２週間連用した結果、専門検査員全員が２～４日目から唇の皮むけ、ひび割れ等の症状が軽減もしくは治癒しその唇に対する保護効果も確認された。

実施例5（ヘアトリートメントシャンプー）

i. 処方	(部)
(1) ラウリル硫酸トリエタノールアミン（４０％水溶液）	20.0
(2) ラウリン酸ジエタノールアミド	3.0
(3) モノラウリン酸ショ糖エステル	5.0
(4) ポリエチレングリコール（平均分子量200）	15.0
(5) ポリグリセリン	5.0
(6) マルチトール	3.0
(7) タンニン酸（局方）	0.5
(8) 精製水	48.5

【0041】ii. 製造方法

【0038】比較例3（クリーム）

ジプロピレングリコールを使用せず、精製水を63.1部使用する以外は、実施例3の本発明と同様に行って、比較例のクリームを調製した。このクリームを４０℃で３０日間保存した場合、やや大きく変色し変色防止効果は低いことが確認された。

【0039】実施例4（クリーム）

実施例3の処方から、精製水の量を53.1部から52.8部に変更し、さらにエリソルビン酸を0.3%加えた処方のクリームを調製し、実施例4とした。製造方法は、エリソルビン酸0.3%を水溶性成分を精製水の一部に約８０℃にて均一に溶解する時に同時に加え、その他は実施例7と同様に行った。このクリームを４０℃で３０日間保存した場合、感覚的な色合い変化は殆どなく良好な安定性を有していた。また、実施例3と比較した場合、実施例4の方が感覚的にも変色の度合いは少かった。実施例4のクリームについて、荒れ肌性の専門検査員１０人にて２週間、連用テストを行ったところ、整肌・保護作用の評価点数（平均点）は４．９点で非常に良好な結果を得た。

【0040】

上記成分（１）～（６）を均一に混合溶解後、成分

(7)、(8)を均一に混合溶解したものに加え均一に混合して本発明のヘアトリートメントシャンプーを得た。得られた本発明のシャンプーはプロピレン容器に充

填し、40℃で50日間保存した場合でも $\Delta E = 1.4$ で感覚的な色相変化は実質的に安定であった。

【0042】

#### 実施例6 (ニキビ予防用ジェル)

i. 処方	(部)
(1) プロピレングリコール	10.0
(2) ジグリセリン	5.0
(3) ポリオキシエチレンメチルグルコシド	5.0
(4) ドデシルマルトシド	2.0
(5) 架橋型アクリル酸系ポリマー化合物 (U-ジェリーCP)	30.0
(6) グリチルリチン酸ジカリウム	1.0
(7) トリクロロカルバニド	0.05
(8) パラオキシ安息香酸メチル	0.1
(9) エデト酸二ナトリウム	0.05
(10) タンニン酸 (局方)	0.5
(11) 精製水	46.3

#### 【0043】 ii. 製造方法

上記成分(1)～(5)を80℃で均一に混合溶解し溶液Aとした。次に成分(6)～(9)及び(11)の一部を80℃で均一に混合溶解したものを溶液Bとした。さらに、成分(11)の残部に成分(10)を加え均一に混合して溶液Cとした。溶液Aと溶液Bを混合し、常温まで冷

却した後、溶液Cを均一に混合し実施例10のニキビ予防用ジェルを得た。得られた本発明のジェルはガラス容器に充填し、40℃で30日間保存した場合でも $\Delta E = 0.9$ で感覚的な色相変化は実質的に安定であった。

【0044】

#### 実施例7 (アフターシェーブローション)

i. 処方	(部)
(1) エタノール	60.0
(2) 地榆タンニン	0.2
(3) グリチルリチン酸	0.2
(4) ジプロピレングリコール	15.0
(5) 香料	0.05
(6) 精製水	24.55

#### 【0045】 ii. 製造方法

上記成分(1)、(2)、(5)および(6)の一部を均一に混合溶解後、成分(3)、(4)および(6)の残部を均一に混合して-5℃で濾過して本発明のアフターシェーブローションを得た。

【0046】得られた本発明のアフターシェーブローションはガラス容器に充填して40℃にて30日間保存した場合でも $\Delta E = 1.2$ で感覚的な色相変化は実質的に

なく安定であった。

【0047】さらに、男性専門検査員5名がかみそりを用いて髭そり後、本発明のアフターシェーブローションを使用した結果、専門検査員5名全員が髭そり後の整肌効果を認め、そのうち3名に生じた切り傷の出血が直ちに止まった。

【0048】

#### 実施例8、比較例4 (収斂化粧水)

i. 処方	(部)
(1) ジプロピレングリコール	10
(2) 縮合型柿タンニン	0.5
(3) クエン酸ナトリウム	0.05
(4) クエン酸	0.05
(5) エタノール	10
(6) 精製水	79.4

#### 【0049】 ii. 製造方法

上記成分(6)に成分(3)、(4)を溶解し、次いで成分(5)に成分(2)を溶解したものを加える。最後に成分(1)を加え均一に混合して実施例8の収斂化粧

水を得た。

【0050】さらに成分(1)を使用せず、精製水を89.4%使用する以外は、上記と同様にして比較例4の収斂化粧水を得た。

【0051】次に、これらの収斂化粧水の安定性（変色性）、収斂性、メイクアップ化粧料の持続性（以下、便宜上化粧もちという）を調べた。その結果、次のことが分かった。

【0052】（イ）比較例1においては、調製より4週間後の色差（ $\Delta E$ ）値は30.3と非常に大きく、かつ感覚的にも著しく変色していた。また、収斂性の評価点数は4.0点で、化粧もちの効果の評価点数3.9点であった。

（ロ）本発明による実施例は、 $\Delta E$ 値が2.7であり、感覚的な変色の度合いは、わずかに変色している程度

#### 実施例9（軟膏剤）

##### i. 処方

	(部)
(1) 精製ラノリン	5.0
(2) サラシミツロウ	5.0
(3) 白色ワセリン	59.4
(4) d l- $\alpha$ -トコフェロール	0.5
(5) グラニイン	0.1
(6) ポリエチレングリコール1500	30.0

##### 【0054】ii. 製造方法

上記成分（1）の一部に成分（4）、（5）を均一に溶解させる（A）。ついで成分（1）の残部、成分

（2）、（3）、（6）を加温して溶かし十分に混ぜ合わせた後、冷却を始め固まる直前にAを混合し本発明の軟膏剤を得た。得られた本発明の軟膏剤は30℃で50日間、軟膏つぼ中に保存した場合でも感覚的な色相変化

で、保存安定性は良好であった。また、収斂性の評価点数は4.9点で、化粧もちの効果の評価点数4.7点であって、いずれの効果も良好であった。

（ハ）これらの結果から明らかなように、ジプロピレングリコール（2価アルコール）を共存せしめた組成物は、縮合型柿タンニン（ポリフェノール）の変色を効果的に防止することができる。しかも、縮合型柿タンニンの特性、効果を阻害することなく、むしろ向上せしめる傾向がある。

##### 【0053】

が殆どなく良好な安定性を有していた。

##### 【0055】

【発明の効果】以上記載のように、本発明は、ポリフェノール化合物の作用効果を何等阻害することなく、ポリフェノールが溶存している系（組成物）の経日による着色、変色を防止し、安定化した組成物を提供することは明らかである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/48		9051-4C		
47/10	J	7433-4C		
C 0 7 C 37/88		8930-4H		
39/10		8930-4H		